

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-207039

(43)Date of publication of application : 08.08.1995

(51)Int.Cl.

C08J 5/18
B32B 15/08
B32B 27/18
B32B 27/20
B32B 27/36
C08K 5/05
C08L 67/02

(21)Application number : 06-000874

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 10.01.1994

(72)Inventor : KIMURA MASAHIRO
YAMAUCHI HIDEYUKI
IMAI SHIRO

(54) POLYESTER FILM FOR LAMINATION WITH METALLIC SHEET

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyester film for lamination with a metallic sheet excelling in adhesion, formability, heat resistance, impact resistance and taste characteristics and desirably used for processing a metallic can by laminating a specified polyester film having a specified melting point with a common polyester film.

CONSTITUTION: This film is one having a melting point of 120-260° C and containing 0.01-1wt.% diethylene glycol component and 0.001-1wt.% antioxidant. A film prepared by laminating this film (A) with a polyester film (B) mainly consisting of a polyester of a melting point of 231-260° C is preferable in respect that layer A has a function of improving the adhesion to a metallic sheet, and layer B has a function of preventing the inside surface of the can from being damaged by the holder used in baking the can itself after being made. It is desirable from the viewpoint of the taste characteristics that layer B is substantially free from any antioxidant.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-207039

(43) 公開日 平成7年(1995) 8月8日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	C F D	9267-4F		
B 3 2 B 15/08	1 0 4 A	7148-4F		
27/18	Z	8413-4F		
27/20	Z	8413-4F		
27/36		7421-4F		

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-874	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成6年(1994) 1月10日	(72) 発明者	木村 将弘 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	山内 英幸 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	今井 史朗 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 金属板ラミネート用ポリエステルフィルム

(57) 【要約】

【構成】融点が120～260℃、ジエチレングリコール成分を0.01～1重量%含有し、酸化防止剤を0.001～1重量%含有することを特徴とする金属板ラミネート用ポリエステルフィルム。

【効果】本発明の金属板ラミネート用ポリエステルフィルムは接着性、耐衝撃性、味特性に優れており、成形加工によって製造される金属缶に好適に使用することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 融点が120～260℃、ジエチレングリコール成分を0.01～1重量%含有し、酸化防止剤を0.001～1重量%含有することを特徴とする金属板ラミネート用ポリエステルフィルム。

【請求項2】 融点が120～230℃のポリエステルを主たる構成成分とするA層と、融点が231～260℃のポリエステルを主たる構成成分とするB層を積層し、ジエチレングリコール成分を0.01～1重量%含有し、酸化防止剤を0.001～1重量%含有することを特徴とする金属板ラミネート用ポリエステルフィルム。

【請求項3】 B層には実質的に酸化防止剤を含有せず、A層にのみ酸化防止剤を含有することを特徴とする請求項2に記載の金属板ラミネート用ポリエステルフィルム。

【請求項4】 極限粘度 $[\eta]$ が0.7以上であることを特徴とする請求項1～請求項3いずれかに記載の金属板ラミネート用ポリエステルフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は金属板ラミネート用ポリエステルフィルムに関するものである。更に詳しくは接着性、成形性、耐衝撃性、味特性に優れ、成形加工によって製造される金属缶に好適な金属板ラミネート用ポリエステルフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、金属缶の缶内面及び外面は腐食防止を目的として、エポキシ系、フェノール系等の各種熱硬化性樹脂を溶剤に溶解または分散させたものを塗布し、金属表面を被覆することが広く行われてきた。しかしながら、このような熱硬化性樹脂の被覆方法は塗料の乾燥に長時間を要し、生産性が低下したり、多量の有機溶剤による環境汚染など好ましくない問題がある。

【0003】これらの問題を解決する方法として、金属缶の材料である鋼板、アルミニウム板あるいは該金属板にめっき等各種の表面処理を施した金属板にポリエステルフィルムをラミネートしたり、フィルムのラミネート金属板を絞り成形やしごき成形加工して金属缶を製造する場合、ポリエステルフィルムには次のような特性が要求される。

【0004】(1) 金属板との接着性に優れていること。

【0005】(2) 成形性に優れていること。

【0006】(3) 金属缶に対する衝撃によって、ポリエステルフィルムが剥離したり、クラック、ピンホールが発生したりしないこと。

【0007】(4) 缶の内容物の香り成分がポリエステルフィルムに吸着したり、ポリエステルフィルムの臭いによって内容物の風味がそこなわれないこと（以下味特

性と記載する）。

【0008】これらの要求を解決するために多くの提案がなされており、例えば特開昭64-22530号公報には特定の密度、面配向係数を有するポリエステルフィルム、特開平2-57339号公報には特定の結晶性を有する共重合ポリエステルフィルム等が開示されている。しかしながら、これらの提案は上述のような多岐にわたる要求特性を総合的に満足できるものではなく、特に製缶工程での熱履歴後の耐衝撃性、味特性に対しては十分に満足できるレベルにあるとは言えなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上記した従来技術の問題点を解消することにより、接着性、成形性、耐熱性、耐衝撃性、味特性に優れ、特に製缶後の耐衝撃性、味特性に優れ成形加工によって製造される金属缶に好適な金属板ラミネート用共重合ポリエステルおよびフィルムを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】前記した本発明の目的は、融点が120～260℃、ジエチレングリコール成分を0.01～1重量%含有し、酸化防止剤を0.001～1重量%含有することを特徴とする金属板ラミネート用ポリエステルフィルムによって達成することができる。

【0011】本発明におけるポリエステルとは、ジカルボン酸成分とグリコール成分からなるポリマーであり、ジカルボン酸成分としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、フタル酸等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキシジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸等を挙げることができる。なかでもこれらのジカルボン酸成分のうち、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸が耐衝撃性、味特性の点から好ましい。一方、グリコール成分としては例えばエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキシジメタノール等の脂環族グリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールS等の芳香族グリコール等が挙げられる。中でもこれらのグリコール成分のうちエチレングリコールが耐衝撃性、味特性の点から好ましい。なお、これらのジカルボン酸成分、グリコール成分は2種以上を併用してもよい。

【0012】また、本発明の効果を阻害しない限りにおいて、共重合ポリエステルにトリメリット酸、トリメシ

合してもよい。

【0013】本発明で使用されるポリエステルとしては、融点として120～260℃であることが耐熱性、金属板との十分な接着性の点で必要である。好ましくは、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンイソフタレートおよびそれらの共重合ポリエステルなどが挙げられるが、さらに、これらのポリエステルに上記酸成分またはグリコール成分を共重合する場合、ポリエステルの構成する全酸成分および／または全グリコール成分に対して1～40mol%共重合することが金属板との接着性の点から好ましく、さらには5～30mol%、特に8～20mol%が好ましい。共重合量が1mol%未満であると金属板との接着性に劣り、金属缶の製造工程においてフィルムの結晶化が促進されるなどして、フィルムが剥離したり、耐衝撃性に劣る。一方、40mol%を超えると融点が低くなるために耐衝撃性に劣る。好ましい共重合成分としては、イソフタル酸、ブタンジオールなどが挙げられるが、特にイソフタル酸が好ましい。

【0014】本発明において製缶工程で受ける乾燥、印刷焼付けなどの熱履歴による耐衝撃性の低下を防止する上で、ジエチレングリコール成分を0.01～1重量%含有していることが必要であり、好ましくは0.01～0.8重量%、さらに好ましくは0.01～0.6重量%、特に好ましくは0.01～0.5重量%である。ジエチレングリコール成分を0.01未満とすることは重合工程が煩雑となり、コストの面で好ましくなく、1重量%を超えると製缶工程での熱履歴によりポリエステルの劣化が生じフィルムの耐衝撃性を大きく悪化し好ましくない。ジエチレングリコールはポリエステル製造の際に副生するが、1重量%以下にするには、重合時間を短縮したり、重合触媒として使用されるアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物などの量を限定する方法、液相重合と固相重合を組み合わせる方法が挙げられるが方法としては特に限定されない。

【0015】さらに、本発明において200℃以上の熱履歴を受けた後の耐衝撃性、及び120℃程度の加圧蒸気による処理（レトルト処理）を受けた後の耐衝撃性を良好にするには酸化防止剤を0.001～1重量%含有していることが必要である。酸化防止剤の量が0.001重量%未満であると耐衝撃性の向上効果がなく、1重量%を超えると味特性の低下を招くため好ましくない。

【0016】酸化防止剤の種類としては特に限定されず、例えばヒンダードフェノール類、ヒドラジン類、フォスファイト類などに分類される公知の酸化防止剤を好適に使用することができる。なかでもペンタエリスリチル-4-ヒドロキシベンジルプロピオネート、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスフォネート、ジエチルエステル、1,3,5-トリメチル-2,

4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイトなどが好適に使用できる。

【0017】融点が120～230℃のポリエステルの主たる構成成分とするA層と、融点が231～260℃のポリエステルの主たる構成成分とするB層を積層してなる積層フィルムは、A層と金属板との接着性を良好にするだけでなく、B層により製缶後に缶を空焼きする際の保持具が缶内面に接する時に傷をつけないため好ましい。

【0018】味特性の点では、B層には実質的に酸化防止剤を含有せず、A層にのみ酸化防止剤を含有することが好ましい。

【0019】本発明において、融点100～230℃であるポリエステルの主たる構成成分とするA層に融点が231℃～260℃であるポリエステルの主たる構成成分とするB層を積層してなるフィルムでは、各層における組成、触媒、ジエチレングリコール量、カルボキシル末端基量は異なってもよい。フィルムのエッジを回収する場合は、A層に回収することが味特性の点で好ましい。

【0020】さらに積層フィルムとしては、A層の厚みとB層の厚みの比として20:1～1:1(A:B)であることが味特性、耐衝撃性の点で好ましく、特に15:1～4:1(A:B)であることが耐衝撃性の点で好ましい。

【0021】なお、好ましくは極限粘度 $[\eta]$ が0.7以上、さらに好ましくは極限粘度 $[\eta]$ が0.75以上であると、耐衝撃性、味特性をさらに向上させることができるので好ましい。

【0022】また、味特性を良好にする上で、ポリエステル中のアセトアルデヒドの含有量を50ppm以下、好ましくは40ppm以下、さらに好ましくは30ppm以下、特に好ましくは20ppm以下である。アセトアルデヒドの含有量が50ppmを超えると味特性に劣る。フィルム中のアセトアルデヒドの含有量を50ppm以下とする方法は特に限定されるものではないが、例えばポリエステルの重縮反応等で製造する際の熱分解によって生じるアセトアルデヒドを除去するため、ポリエステルの減圧下あるいは不活性ガス雰囲気下において、ポリエステルの融点以下の温度で熱処理する方法、好ましくはポリエステルの減圧下あるいは不活性ガス雰囲気下において150℃以上、融点以下の温度で固相重合する方法、ベント式押出機を使用して熔融製膜する方法、ポリエステルの熔融押出する際に押出温度を融点+40℃以内、好ましくは融点+30℃以内で、短時間で押出す方法等を挙げることができる。

【0023】本発明のポリエステルの味特性の点でゲルマニウム元素を1～500ppm含有することが好ま

しく、さらに好ましくは5～300ppm、特に好ましくは10～100ppmである。ゲルマニウム元素量が1ppm未満であると味特性向上の効果が十分でなく、また500ppmを超えると、ポリエステルに異物が発生し耐衝撃性が悪化したり、味特性を悪化してしまう。本発明のポリエステルは、ポリエステル中にゲルマニウム元素の前記特定量を含有させることにより味特性を向上させることができる。ゲルマニウム元素をポリエステルの含有させる方法は特に限定されないが、通常ポリエステルの製造が完結する以前の任意の段階において、重合触媒としてゲルマニウム化合物を添加することが好ましい。このような方法としては例えば、ゲルマニウム化合物の粉体をそのまま添加する方法や、あるいは特公昭54-22234号公報に記載されているように、ポリエステルの出発原料であるグリコール成分中にゲルマニウム化合物を溶解させて添加する方法等を挙げることができる。ゲルマニウム化合物としては、例えば二酸化ゲルマニウム、結晶水含有水酸化ゲルマニウム、あるいはゲルマニウムテトラメトキシド、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラブトキシド、ゲルマニウムエチレングリコキシド等のゲルマニウムアルコキシド化合物、ゲルマニウムフェノレート、ゲルマニウムβ-ナフトレート等のゲルマニウムフェノキシド化合物、リン酸ゲルマニウム、亜リン酸ゲルマニウム等のリン含有ゲルマニウム化合物、酢酸ゲルマニウム等を挙げることができる。中でも二酸化ゲルマニウムが好ましい。

【0024】さらに、本発明のポリエステルフィルムのカルボキシル末端基が45当量/トン以下とすると、フィルムの耐衝撃性、味特性の点で好ましい。特にカルボキシル末端基を40当量/トン以下とするとフィルムの回収性、耐衝撃性の点で好ましい。

【0025】また、本発明のポリエステルは味特性の点からポリエステル中のオリゴマの含有量を0.8重量%以下とすることが好ましく、さらには0.7重量%以下、特に0.6重量%以下とすることが好ましい。共重合ポリエステル中のオリゴマの含有量が0.8重量%を超えると味特性に劣り好ましくない。ポリエステル中のオリゴマの含有量を0.8重量%以下とする方法は特に限定されるものではないが、上述の共重合ポリエステル中のアセトアルデヒド含有量を減少させる方法と同様の方法等を採用することで達成できる。

【0026】本発明のポリエステルの製造は、従来公知の任意の方法を採用することができ、特に限定されるものではない。例えばポリエチレンテレフタレートにイソフタル酸成分を共重合し、ゲルマニウム化合物として二酸化ゲルマニウムを添加する場合で説明する。テレフタル酸成分、イソフタル酸成分とエチレングリコールをエステル交換またはエステル化反応せしめ、次いで二酸化ゲルマニウムを添加し、引き続き高温、減圧下で一定のジエチレングリコール含有量になるまで重合反応せし

め、ゲルマニウム元素含有重合体を得る。次いで得られた重合体をその融点以下の温度において減圧下または不活性ガス雰囲気下で固相重合反応せしめ、アセトアルデヒドの含有量を減少させ、所定の極限粘度 $[\eta]$ 、カルボキシル末端基を得る方法等を挙げることができる。

【0027】本発明のポリエステルの製造する際には、従来公知の反応触媒、着色防止剤を使用することができ、反応触媒としては例えばアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、亜鉛化合物、鉛化合物、マンガン化合物、コバルト化合物、アルミニウム化合物、アンチモン化合物、チタン化合物等、着色防止剤としては例えばリン化合物等挙げることができる。

【0028】また、本発明の共重合ポリエステルはフィルムの取扱い性および金属缶の成形加工性を向上させるために、平均粒子径0.01～8 μ mの無機粒子および/または有機粒子が0.001～10重量%含有されていることが好ましく、さらには平均粒子径0.1～5 μ mの無機粒子および/または有機粒子が0.005～3重量%含有されていることが好ましい。無機粒子および/または有機粒子としては、例えば湿式および乾式シリカ、コロイド状シリカ、酸化チタン、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナ、マイカ、カオリン、クレー等の無機粒子およびスチレン、シリコーン、アクリル酸類等を構成成分とする有機粒子等を挙げることができる。なかでも湿式および乾式コロイド状シリカ、アルミナ等の無機粒子およびスチレン、シリコーン、アクリル酸、メタクリル酸、ポリエステル、ジビニルベンゼン等を構成成分とする有機粒子等を挙げることができる。これらの無機粒子および/または有機粒子は2種以上を併用してもよい。

【0029】粒子はA層、B層のいずれに添加しても良いが、ハンドリング性のためにはB層に粒子を添加することが好ましい。一方、A層にも回収などの点で特性を損ねない範囲で粒子を添加しても良い。また、粒子を含有させない場合、ポリマを溶融押出してキャストイングドラムで固化する際、表面を粗化したドラムにB層がドラム面になるようにしてエアーでフィルムを押さえて急冷固化する方法を採用しても良い。

【0030】さらに、本発明のポリエステルフィルムを製造するにあたり、必要により可塑剤、帯電防止剤、耐候剤、末端封鎖剤等の添加剤も適宜使用することができる。

【0031】本発明における共重合ポリエステルからなるフィルムは、未延伸のシート状のものでよいし、一軸または二軸に延伸された延伸フィルムであってもよい。しごき成形などのようにフィルムの成形性が重要視される成形法では、未延伸シート、あるいは、長手方向、幅方向、厚み方向の屈折率(N_x 、 N_y 、 N_z)から得られる面配向係数 $f_n = (N_x + N_y) / 2 - N_z$ の値が0～0.12である延伸フィルムが好ましく、特

に成形性の点で未延伸フィルムが好ましい。

【0032】本発明のポリエステルフィルムの厚さは特に限定されないが、金属缶の成形加工性、耐衝撃性、味特性を考慮すると、5～50 μ mが好ましく、さらに好ましくは8～40 μ m、特に好ましくは10～35 μ mである。

【0033】本発明のポリエステルフィルムは、従来公知の任意の方法を用いて製膜することができる。次に、本発明のフィルムの製造方法について述べるがこれに限定されるものではない。

【0034】ポリエステルAとして酸化防止剤0.1重量%を含有するイソフタル酸17.5モル%共重合ポリエチレンテレフタレート（ゲルマニウム元素量40ppm、 $[\eta]=0.85$ 、ジエチレングリコール0.92重量%、融点213℃、アセトアルデヒド量12ppm、カルボキシル末端基21当量/トン）、ポリエステルBとしてイソフタル酸5モル%共重合ポリエチレンテレフタレート（ゲルマニウム元素量42ppm、 $[\eta]=0.90$ 、ジエチレングリコール0.89重量%、融点240℃、アセトアルデヒド量10ppm、カルボキシル末端基20当量/トン）を二軸バント式の別々の押出機（押出機の温度は融点+25℃に設定）に供給し溶融し、しかる後にフィードブロックにて2層に積層して通常の口金から吐出後、冷却ドラムにて冷却固化してキャストフィルムを得る。かくして得られた2層積層フィルムを必要に応じて加熱エージングや表面活性処理をして巻き取る。

【0035】また、前記したポリエステルキャストフィルムを同時あるいは逐次に二軸延伸する方法を行ってもよい。また逐次二軸延伸の場合、長手方向あるいは幅方向の延伸を2回以上おこなうことも可能である。フィルムの長手方向及び幅方向の延伸倍率は目的とするフィルムの配向度、強度、弾性率等に応じて任意に設定することができるが、好ましくは2.5～5.0倍である。長手方向、幅方向の延伸倍率はどちらを大きくしてもよく、同一としてもよい。また、延伸温度はポリエステルのガラス転移温度以上、結晶化温度以下の範囲であれば任意の温度とすることができるが、通常は80～150℃が好ましい。更に二軸延伸の後にフィルムの熱処理を行うことができる。この熱処理はオープン中、加熱されたロール上等、従来公知の任意の方法で行なうことができる。熱処理温度はポリエステルの結晶化温度以上、軟化点以下の任意の温度とすることができるが、好ましくは120～240℃である。また熱処理時間は任意とすることができるが、通常1～60秒間行うのが好ましい。熱処理はフィルムをその長手方向および/または幅方向に弛緩させつつおこなってもよい。

【0036】本発明の金属板とは特に限定されないが、成形性の点で鉄やアルミニウムなどを素材とする金属板が好ましい。さらに、鉄を素材とする金属板の場合、そ

の表面に接着性や耐腐食性を改良する無機酸化物被膜層、例えばクロム酸処理、リン酸処理、クロム酸/リン酸処理、電解クロム酸処理、クロメート処理、クロムクロメート処理などで代表される化成処理被覆層を設けてもよい。特に金属クロム換算値でクロムとして6.5～150mg/m²のクロム水和酸化物が好ましく、さらに、展延性金属メッキ層、例えばニッケル、スズ、亜鉛、アルミニウム、砲金、真鍮などを設けてもよい。スズメッキの場合0.5～15mg/m²、ニッケルまたはアルミニウムの場合1.8～20g/m²のメッキ量を有するものが好ましい。

【0037】本発明の金属ラミネート用フィルムは、絞り成形やしごき成形によって製造されるツーピース金属缶の内面及び外面被覆用に好適に使用することができる。また、ツーピース缶の蓋部分、あるいはスリーピース缶の胴、蓋、底の被覆用としても良好な金属接着性、成形性を有するため好ましく使用することができる。特に、外面被覆用には着色した本発明フィルムを使用することができる。このため、ポリエステル層に着色剤を配合することができ、着色剤としては白色系、赤色系などが好ましく使用され、酸化チタン、亜鉛華、リトホン、無機または有機顔料などから選ばれた着色剤を5～50重量%、好ましくは15～40重量%添加することが望ましい。添加量が5重量%未満であると色調、白色性などの点で劣り好ましくない。必要に応じて、ピンキング剤、ブルーイング剤などを併用してもよい。

【0038】

【特性の評価法】なおポリエステルフィルムの特性は以下の方法により測定、評価した。

【0039】（1）ポリエステル中のジエチレングリコール成分の含有量

NMR（¹³C-NMRスペクトル）によって測定した。

【0040】（2）ポリエステル中のゲルマニウム元素の含有量

蛍光X線測定によりポリエステル組成物中のゲルマニウム元素の含有量とピーク強度の検量線から定量した。

【0041】（3）ポリエステルの極限粘度

ポリエステルのオルソクロロフェノールに溶解し、25℃において測定した。

【0042】（4）ポリエステルの融点

ポリエステルチップを結晶化させ、示差走査熱量計（パーキン・エルマー社製DSC-2型）により、10℃/minの昇温速度で測定した。

【0043】（5）面配向係数

ナトリウムD線（波長589nm）を光源として、アッペ屈折計を用いて測定した。長手方向、幅方向、厚み方向の屈折率（ N_x 、 N_y 、 N_z ）から得られる面配向係数 $f_n = (N_x + N_y) / 2 - N_z$ を計算して求めた。

【0044】（6）耐衝撃性

ポリエステルフィルムの接着面とSnメッキしたブリキ金属板とを180～230℃の温度に加熱・加圧ラミネートし、しごき成形機〔成形比（最大厚み／最小厚み）＝3.0〕で成形し、底成形等を行いDraw Ironing缶を得た。製缶後、220℃10分の条件で空焼きを行い、空焼き後、120℃×30分のレトルト処理をし、市販のウーロン茶を充填し、20℃、24時間放置し、缶底外面からポンチで各5箇所衝撃を与えた後、内容物を除き缶側内面をろうでマスキングしてカップ内に1%食塩水を入れて、食塩水中の電極と金属缶に6Vの電圧をかけて電流値を読み取った。

【0045】A級：0.5mA未満

B級：0.5mA以上1mA未満

C級：1mA以上3mA以下

D級：3mA以上

【0046】(7) 味特性

(6)の缶（直径6cm、高さ12cm）に香料水溶液（d-リモネン 10ppm水溶液）を20℃、5日間充填し、ついで缶を80℃で30分間、窒素気流中で加熱し追い出される成分を、ガスクロマトグラフィーによりフィルム1gあたりのd-リモネンの吸着量を定量しフィルムの味特性を評価した。

【0047】また、成形した金属缶に香料水溶液（d-リモネン20ppm水溶液）を入れ、密封後1ヶ月放置し、その後開封して官能検査によって、臭気の変化を以下の基準で評価した。

【0048】A級：臭気に変化が見られない

B級：臭気に少し変化が見られる

C級：臭気に変化が見られる

【0049】

【実施例】以下実施例によって本発明を詳細に説明する。

【0050】実施例1

ポリエステルAとして日本チバガイギー（株）製酸化防止剤IRGANOX1010を0.1重量%添加したイソフタル酸17.5モル%共重合ポリエチレンテレフタレート（ゲルマニウム元素量40ppm、 $[\eta]=0.85$ 、ジエチレングリコール0.90重量%、融点213℃、アセトアルデヒド量8ppm、カルボキシル末端基21当量/トン）、ポリエステルBとしてイソフタル酸5モル%共重合ポリエチレンテレフタレート（ゲルマニウム元素量42ppm、平均粒子径2 μ mの酸化珪素粒子0.5重量%、 $[\eta]=0.90$ 、ジエチレングリコール0.89重量%、融点240℃、アセトアルデヒド量6ppm、カルボキシル末端基20当量/トン）を二軸バント式の別々の押出機（押出機の温度は融点+25℃に設定、平均滞留時間約20分）に供給し熔融し、

しかる後にフィードブロックにて2層（ポリエステルA層/ポリエステルB層＝9/1）に積層して通常の口金から吐出後、冷却ドラムにて冷却固化して30 μ mのキャストフィルムを得た。得られたフィルムは、ジエチレングリコール0.90重量%、アセトアルデヒド12ppm、 $[\eta]=0.78$ 、オリゴマ0.6重量%となった。

【0051】かくして得られた2層積層キャストフィルムの物性を表1に示す。表からわかるように、接着性、耐衝撃性、味特性ともに良好であった。

【0052】実施例2～実施例4

フィルムの $[\eta]$ 、積層比、酸化防止剤の添加方法を変更し、実施例1と同様の方法でポリエステルキャストフィルムを得た。表1、表2に結果を示す。

【0053】実施例2はフィルムの $[\eta]$ が0.69と小さいためやや耐衝撃性が低下した。実施例3はB層の厚みが厚くやや耐衝撃性が低下した。実施例4はB層にA層と同じ酸化防止剤を0.1重量%含有させたところ、味特性が低下した。

【0054】この結果、本発明のポリエステルフィルムは優れた接着性、耐衝撃性、味特性と共に成形・熱処理後のフィルムの欠陥が少ないという特徴を有していた。

【0055】比較例1

A層としてイソフタル酸17.5モル%共重合ポリエチレンテレフタレート（ゲルマニウム元素量50ppm、 $[\eta]=0.75$ 、ジエチレングリコール1.50重量%、融点210℃、アセトアルデヒド量37ppm、カルボキシル末端基41当量/トン）、B層としてイソフタル酸5モル%共重合ポリエチレンテレフタレート（ゲルマニウム元素量42ppm、 $[\eta]=0.64$ 、ジエチレングリコール1.20重量%、融点239℃、アセトアルデヒド量38ppm、カルボキシル末端基39当量/トン、平均粒子径6 μ mの酸化珪素粒子0.1重量%）を、押出温度を285℃として、実施例1と同様の方法にして共重合ポリエステルフィルムを得た。表2に結果を示す。

【0056】この結果、このポリエステルフィルムは、ジエチレングリコールの含有量が多く、酸化防止剤を含有していないためにフィルムの耐衝撃性、味特性に劣っていた。

【0057】比較例2

実施例2において、酸化防止剤を添加しなかった以外は同様にしてフィルムを得たところ、耐衝撃性を満足することができなかった。

【0058】

【表1】

表1

			実施例1	実施例2	実施例3
ボ リ マ 物 性	A	ポリエステル	PET/I ^{17.5}	PET/I ^{17.5}	PET/I ^{17.5}
		[η]	0.85	0.76	0.85
		DEG (重量%)	0.90	0.85	0.56
		融点 (°C)	213	214	213
		触媒 (ppm)	Ge (40)	Ge (40)	Sb (300)
		酸化防止剤 (重量%)	0.1	0.08	0.07
マ 物 性	B	ポリエステル	PET/I ⁵	PET/I ⁵	PET/I ³
		[η]	0.90	0.65	0.90
		DEG (重量%)	0.89	0.89	0.89
		融点 (°C)	240	240	245
		触媒 (ppm)	Ge (42)	Ge (42)	Ge (42)
		粒子種、量 (重量%)	SiO ₂ 0.5	SiO ₂ 0.2	SiO ₂ 0.5
		平均粒子径 (μ m)	2.0	4.0	3.0
		酸化防止剤 (重量%)	0	0	0
フ イ ル ム 特 性		厚みA/B (μ m)	27/3	27/3	23/7
		面配向係数 (-)	0.001	0.114	0.001
		[η]	0.78	0.69	0.79
		DEG (重量%)	0.90	0.87	0.59
		耐衝撃性	A	B	B
		味特性			
		d-リモネン吸着量 (μ g/g)	22	27	20
		臭気変化	A	A	A

表中の略号は次の通り

DEG : ジエチレングリコール

PET/I : イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート

Sb : アンチモン

Ge : ゲルマニウム

【表2】

表2

			実施例4	比較例1	比較例2
ポ リ マ 物 性	A	ポリエステル	PET/I ¹⁶	PET/I ^{17.5}	PET/I ^{17.5}
		[η]	0.83	0.75	0.76
		DEG (重量%)	0.70	1.50	0.85
		融点 (°C)	220	210	214
		触媒 (ppm)	Sb (330)	Ge (50)	Ge (40)
		酸化防止剤 (重量%)	0.1	0	0
マ 物 性	B	ポリエステル	PET	PET/I ⁵	PET/I ⁵
		[η]	0.74	0.64	0.65
		DEG (重量%)	0.80	1.20	0.89
		融点 (°C)	246	239	240
		触媒 (ppm)	Ge (40)	Ge (42)	Ge (42)
		粒子種、量 (重量%)	SiO ₂ 0.2	SiO ₂ 0.1	SiO ₂ 0.2
フ イ ル ム 特 性	C	平均粒子径 (μm)	4.0	6.0	4.0
		酸化防止剤 (重量%)	0.1	0	0
		厚み A/B (μm)	27/3	27/3	27/3
		面配向係数 (-)	0.001	0.001	0.001
		[η]	0.73	0.68	0.69
		DEG (重量%)	0.72	1.30	0.87
フ イ ル ム 特 性	D	耐衝撃性	A	D	C
		味特性			
		d-リモネン吸着量 (μg/g)	29	45	44
		臭気変化	B	A	A

表中の略号は次の通り

DEG : ジエチレングリコール

PET/I : イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート

Sb : アンチモン

Ge : ゲルマニウム

【0059】

【発明の効果】本発明の金属板ラミネート用ポリエステルフィルムは接着性、耐衝撃性、味特性に優れており、

成形加工によって製造される金属缶に好適に使用することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

C08K 5/05

C08L 67/02

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

KJU